

· 监测技术 ·

doi:10.3969/j.issn.1674-6732.2011.03.005

# EDTA 滴定法测定水中总硬度缓冲溶液配制的改进

蒋耀梅, 蔡裕丰

(启东市环境监测站, 江苏 启东 226200)

**摘要:**针对 EDTA 滴定法测定水中总硬度(简称“标准法”)时,存在的缓冲溶液配制繁琐、耗时长的问题,提出了缓冲溶液配制的改进方法(简称“改进法”)。改进法很好地克服了标准法的不足。通过地表水、地下水以及总硬度标准样品的比对测定,两法测定结果无显著差异。

**关键词:**EDTA 滴定法;总硬度;水;缓冲溶液配制;改进

**中图分类号:**X830.2

**文献标识码:**B

**文章编号:**1674-6732(2011)-03-0021-03

## Improvement of Buffer Solution Preparation in Determination of Total Hardness of Water with EDTA Titration

JIANG Yao-mei, CAI Yu-feng

(Qidong Environmental Monitoring Station, Qidong, Jiangsu 226200, China)

**ABSTRACT:** In determination of total hardness of water with EDTA titration, preparation of buffer solution is tedious and time-consuming. The proposed method overcame the deficiencies of the standard method. By measuring the total hardness in surface water, groundwater and standard samples using the standard method and the improved method, the results had no significant differences.

**KEY WORDS:** EDTA titration; total hardness; water; buffer solution preparation; improvement

总硬度是钙和镁的总浓度,通常以  $\text{CaCO}_3$  表示<sup>[1]</sup>。EDTA 滴定法是测定水中总硬度的标准方法,也是常规经典方法。该法操作简单,不需专用仪器,但由于使用了对  $\text{Ca}^{2+}$  滴定终点变化不明显的铬黑 T 为指示剂,在缓冲溶液中需加入适量的 EDTA 镁盐或硫酸镁和等量的 EDTA,以获得良好的终点指示<sup>[2]</sup>。但缓冲溶液的配制比较繁琐,耗时较长。李慧敏提出了对缓冲溶液配制方法的改进<sup>[3]</sup>,但该方法只针对当地水质,不具有普遍适用性。徐晓红提出的改进方法则着重于对指示剂的改进<sup>[4]</sup>。笔者通过实验,提出的对缓冲溶液配制的改进方法,较好地克服了标准法的不足,简单快捷。通过地表水、地下水以及总硬度标准样品的比对测定,两法测定结果无显著性差异,能够满足监测分析方法的需要。

### 1 试剂

(1) 缓冲溶液 1、缓冲溶液 2 以及 10 mmol/L EDTA 二钠标准溶液、10 mmol/L 钙标准溶液和

铬黑 T 指示剂等溶液的配制方法同 GB 7477—87。

(2) 改进后的缓冲溶液配制:称取氯化铵 16.9 g,硫酸镁 0.78 g 和 EDTA 二钠二水合物 1.179 g 溶于 143 mL 氨水,轻摇 1~2 min 至全部溶解,加蒸馏水至 250 mL,此溶液简称缓冲溶液 3。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 缓冲溶液的检查和调整

当采用硫酸镁和 EDTA 时,往往会因试剂不纯、受潮和称量等误差,而导致两者不是等当量的情况,因此对于配制好的含 EDTA 镁盐的缓冲溶液,必须检验 EDTA 和硫酸镁是否等当量。分别吸取上述配制好的缓冲溶液 1、缓冲溶液 3 各 4

收稿日期:2010-12-16;修订日期:2011-04-11

作者简介:蒋耀梅(1962—),女,工程师,大专,从事环境监测与管理工作。

一步通过氢键作用与靶器官内生物大分子如蛋白质键合,使蛋白质变性而致毒,这就是极性麻醉机制,其总毒性高于其基本毒性。

实验选取烷基酚类化合物的  $\lg P$  较大(1.46~2.06),其脂溶性较大而水溶性比较小,有机物都较容易进入生物膜,所以  $\lg P$  与毒性相关性很强。上述化合物在斑马鱼胚胎靶器官内富集到一定浓度(临界浓度),即呈现毒性作用,所以这类化合物的生物富集因子(BCF)在致毒机理中也很重要。

### 3 结论

#### 3.1 毒性效应分析

联合毒性效应评价中,对甲酚+邻甲酚一组在24 h内表现为协同作用,48 h内表现为相加作用,48 h后又表现为协同作用;对甲酚+间甲酚一组在24 h内表现为协同作用,48 h内表现为相加作用,48 h后又表现为协同作用;对甲酚+邻甲酚一组与对甲酚+间甲酚一组表现出相同的联合毒性作用方式。对甲酚+2,4-二叔丁基酚一组在72 h内表现为小于相加或拮抗作用;对甲酚+间甲酚+邻甲酚一组在24 h内表现为拮抗作用,24 h后又表现为协同作用。

#### 3.2 受试烷基酚类化合物致毒机理分析

极性烷基酚类化合物对斑马鱼胚胎的致毒过程先要经历一个化合物在两相(水相和生物相)间

的分配过程,进入生物相的受试化合物较多,与生物大分子键合的机会大,因此极性麻醉性毒性也大。

#### 3.3 烷基酚类化合物对斑马鱼胚胎毒性

采用斑马鱼胚胎发育技术,发现邻甲酚、间甲酚、对甲酚和2,4-二叔丁基酚4种烷基酚类化合物对斑马鱼胚胎发育均有明显抑制作用,可使得胚胎发育畸形甚至死亡,具有特定的毒理学终点。染毒时刻的不同对胚胎造成的毒性效应也不同。

#### [参考文献]

- [1] 邓茂先,陈祥贵. 环境内分泌干扰物研究进展[J]. 国外医学:卫生分册,2000,27(2):65-68.
- [2] 卞倩,王心如. 烷基酚类物质的生殖发育毒效应及其作用机制[J]. 卫生研究,2004,33(3):357-360.
- [3] 王思锋,王希敏,侯海荣,等. 有机溶剂对血管生成斑马鱼模型的适用性研究[J]. 实验动物与比较医学,2008,28(4):238-242.
- [4] SCHULTE C, NAGEL R. Test acute toxicity in the embryo of Zebrafish, *Brachydanio rerio*, as an alternative to the acute fish test: preliminary results [J]. AT-LA, 1994, 22: 12-19.
- [5] OECD. OECD Guideline for Testing of Chemicals: Fish, Embryo Toxicity Test with the Zebrafish (*B. Rerio*) [R]. Paris: OECD TG212, 1996: 62-76.
- [6] WHO. Technic Report [R]. 1981:8-9.

(本栏目编辑 熊光陵)

(上接第22页)

法简单快速,溶液经检查和调整后,一次就能达到等当点,无需再做空白测定。经地表水、地下水和总硬度标准样品的比对测定,缓冲溶液改进配制方法与原方法测定结果无显著差异,可以满足环境样品监测分析的需要。

#### [参考文献]

- [1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京:中国环境科学出版社,2002:412-418.

- [2] 魏复盛. 水和废水监测分析方法指南[M]. 中册. 北京:中国环境科学出版社,1994:389-395.
- [3] 李慧敏,李宗善,陈喜玲,等. 总硬度测定缓冲溶液配制方法的改进实验[J]. 环境科学和技术,2005,28(增刊):51-52.
- [4] 徐晓红. 总硬度测定中缓冲溶液及指示剂配制的改进[J]. 化学工程与装备,2008(1):75-76.
- [5] 中国环境监测总站《环境水质监测质量保证手册》编写组. 环境水质监测质量保证手册[M]. 2版. 北京:中国环境科学出版社,1994:246-305.

mL 于 250 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 纯水,加入铬黑 T 3 滴。此时溶液应显紫红色。用 1 mL 刻度吸管边逐滴加入 EDTA 二钠溶液边摇动锥形瓶,直至溶液由紫红色转变为天蓝色,此时即为 4 mL 缓冲溶液中含有过量硫酸镁的 EDTA 消耗量,然后计算剩余缓冲溶液中应加入的 100 mmol/L EDTA 溶液的体积(表 1)。缓冲溶液 2 在配制中已进行了检查和调整,这里不再重复。

表 1 缓冲溶液的检查和调整 mL

| 缓冲溶液 | 4 mL 缓冲溶液中加入 3 滴铬黑 T 后显色情况 | EDTA 消耗体积 | 剩余缓冲溶液中需加入的 100 mmol/L EDTA 的体积 |
|------|----------------------------|-----------|---------------------------------|
| 1    | 紫红色                        | 0.04      | 0.98                            |
| 3    | 紫红色                        | 0.12      | 2.95                            |

2.2 空白滴定

各取 50 mL 纯水于 3 个 250 mL 锥形瓶中,分别加入 4 mL 缓冲溶液 1、缓冲溶液 2、缓冲溶液 3,加入 3 滴铬黑 T 指示剂。用 1 mL 刻度吸管边逐滴加入 EDTA 标准溶液边摇匀锥形瓶。当溶液出现天蓝色时停止加入(表 2)。缓冲溶液 1 和缓冲溶液 3 采用 2.1 步骤调整后,溶液中 EDTA 和硫酸镁已达到等当点,缓冲溶液 2 很难确保一次就达到等当点,因此测定样品时应减去试剂空白。

表 2 总硬度测定时的空白滴定 mL

| 缓冲溶液 | 加入铬黑 T 后显色情况 | 滴定 EDTA 体积 |
|------|--------------|------------|
| 1    | 天蓝色          | 0          |
| 2    | 紫红色          | 0.08       |
| 3    | 天蓝色          | 0          |

2.3 EDTA 标准溶液的标定

取 20 mL 钙标准溶液于 250 mL 锥形瓶中,加纯水 30 mL,缓冲溶液 4 mL,加入 3 滴铬黑 T 指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定,颜色由紫红色逐渐转变为天蓝色即为终点。计算 EDTA 的浓度,结果列于表 3。以缓冲溶液 1 标定的 EDTA 浓度为标准,缓冲溶液 2 和缓冲溶液 3 标定的 EDTA 标准溶液的浓度与之相比,相对误差分别为 0.65% 和 0.15%,可以认为 3 种缓冲溶液对 EDTA 的标定结果影响不大。

表 3 缓冲溶液对 EDTA 标准溶液标定的影响比较

| 缓冲溶液 | EDTA 消耗量/mL         | 标定的 EDTA 浓度/(mmol · L <sup>-1</sup> ) | 相对误差/% |
|------|---------------------|---------------------------------------|--------|
| 1    | 20.00, 20.10, 20.00 | 9.985                                 | 0      |
| 2    | 20.00, 20.00, 19.95 | 10.05                                 | 0.65   |
| 3    | 19.95, 19.95, 20.10 | 10.00                                 | 0.15   |

2.4 实际水样的比对测定

取通启运河近海大桥、通吕运河天汾大桥的 2 个地表水样,东元深井、吕四深井和汇龙浅井的 3 个地下水样和 1 个总硬度标准样品,分别加入缓冲溶液 1、缓冲溶液 2、缓冲溶液 3 和 3 滴铬黑 T 后,用 EDTA 标准滴定至终点后,计算水样的总硬度(表 4)。对使用缓冲溶液 1 和使用缓冲溶液 3 的测定结果进行  $t$  检验<sup>[5]</sup>: $t=0.308$ ,查  $t$  分布表  $t_{0.05}(5)=2.571$ , $t=0.308<2.571$ ,表明两者测定结果无显著性差异。对使用缓冲溶液 2 和使用缓冲溶液 3 的测定结果进行  $t$  检验: $t=0.310<2.571$ ,在实际水样测定中两者测定结果同样无显著性差异。

表 4 不同配制方法的缓冲溶液总硬度测定比对 mg/L

| 水 样              | 缓冲溶液 1 | 缓冲溶液 2 | 缓冲溶液 3 |
|------------------|--------|--------|--------|
| 通启运河近海大桥         | 282    | 284    | 286    |
| 通吕运河天汾大桥         | 202    | 206    | 198    |
| 东元深井             | 314    | 310    | 316    |
| 吕四深井             | 184    | 187    | 182    |
| 汇龙浅井             | 155    | 150    | 153    |
| 总硬度有证标准物质(116±3) | 115    | 118    | 116    |

注: $n=4$ 。

3 结论

使用 EDTA 滴定法测定水中总硬度时,缓冲溶液的配制比较繁琐,配制时间较长,配制后的溶液很难确保一次就调整到等当点,因此测定样品时需要减去试剂空白。改进后的缓冲溶液配制方

(下转第 27 页)